

⑫ 公開特許公報(A)

平3-285271

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)12月16日

H 01 M 10/40

A

8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑬ 発明の名称 電池

⑭ 特 願 平2-74442

⑮ 出 願 平2(1990)3月23日

⑯ 発 明 者 岩 倉 千 秋 大阪府吹田市山田西2丁目9番 A1-612号
 ⑯ 発 明 者 福 本 幸 男 大阪府大阪狭山市大野台5丁目13番4号
 ⑯ 発 明 者 古 川 修 弘 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
 ⑯ 発 明 者 中 根 育 朗 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
 ⑰ 出 願 人 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
 ⑱ 代 理 人 弁理士 西野 卓嗣 外2名

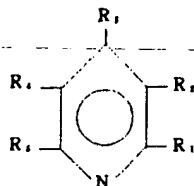
明 細 書

1. 発明の名称

電池

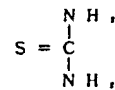
2. 特許請求の範囲

(1) リチウム、又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン化物、又は二酸化マンガン、又は二酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活性物質とする正極と、電解液とから成り、前記電解液中に



(R₁-R₅は水素、又はアルキル基)で表されるピリジン、或るいはピリジンの誘導体を添加してなる電池。

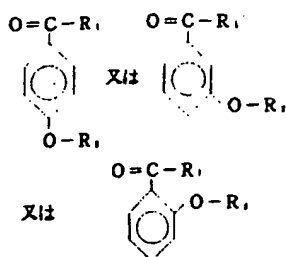
(2) リチウム、又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン化物、又は二酸化マンガン、又は二酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活性物質とする正極と、電解液とより成り、前記電解液中にチオ尿素



を添加してなる電池。

(3) リチウム、又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン化物、又は二酸化マンガン、又は二酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活性物質とする正極と、電解液とより成り、前記電解液中に一般式

以下空白



(R₁、R₂は水素またはアルキル基)で表される添加剤を添加してなる電池。

(4) 上記添加剤の添加量が0.01vol%以上であることを特徴とする請求項(1)又は(2)又は(3)記載の電池。

(5) 上記添加剤の添加量が0.1vol%以上20vol%以下であることを特徴とする請求項(1)又は(2)又は(3)記載の電池。

(6) 上記負極は、リチウム、リチウム合金、リチウム-炭素化合物より選択される少なくとも1種類の材料によって形成されることを特徴とする請求項(1)又は(2)又は(3)又は(4)又は(5)記載の電池。

性が劣化するという問題点があった。

これを解決する方法として電解液中にクラウンエーテルを添加する技術(特公昭58-12992号公報)や、フェノール誘導体を添加する技術(特公昭56-22112号公報)が提案されているが、いずれも実用化には至っていない。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

本発明が解決しようとする課題は電解液中に今まで使われていなかった添加剤を用いて負極であるリチウムの充電効率を向上させ、電池のサイクル特性を改善することである。

(ニ) 課題を解決するための手段

第1の発明はリチウム、又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン化物、又は二酸化マンガ、又は二酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活性物質とする正極と、電解液とより成り、前記電解液中に一般式

3. 発明の詳細な説明

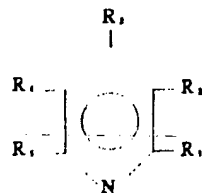
(イ) 産業上の利用分野

本発明は、リチウム又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、チタン、或るいはニオブの酸化物、セレン化物、二酸化マンガ、二酸化コバルト、或るいはそれらとリチウムとの化合物などを活性物質とする正極と、少なくとも一つの溶媒とからなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池に関するものである。

(ロ) 従来の技術

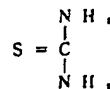
上記の電池は放電時にイオンとなって溶出したリチウムが充電時に金属リチウムとして負極表面に電析するのであるが、この電析リチウムは表面積の大なる微粒子状であるため活性度が高く、そのため非水電解液を構成する溶媒と反応して溶媒を分解し非水電解液を劣化させるに至り充放電サイクル特性が悪いという欠点があった。

又、充電時にリチウムがデンドライド状に析出し、これが正極に達し、内部短絡が生じ、電池特



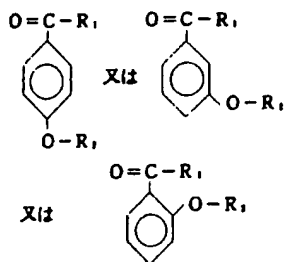
(R₁、R₂は水素、又はアルキル基)で表されるビリジン、或るいはビリジンの誘導体を添加してなる電池である。

第2の発明はリチウム、又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン化物、又は二酸化マンガ、又は三酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活性物質とする正極と、電解液とより成り、前記電解液中にチオ尿素



を添加してなる電池である。

第3の発明はリチウム、又はリチウムを含む合金を活物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン化物、又は二酸化マンガ、又は二酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活物質とする正極と、電解液とより成り、前記電解液中に一般式



(R_1 、 R_2 は水素またはアルキル基)で表される添加剤を添加してなる電池である。

第4の発明は上記添加剤の添加量が0.01vol%以上であることを特徴とする電池である。

第5の発明は上記添加剤の添加量が0.1vol%以上20vol%以下であることを特徴とする電池である。

テンレス製の正、負極缶であって、ポリプロピレンよりなる絶縁パッキング(3)により隔離されている。

(4)はリチウム圧延板よりなる負極であって、前記負極缶(2)の内底面に固着せる負極集電体(5)に圧着されている。

(6)は正極であって二酸化マンガとリチウムとの焼成体よりなる活物質に導電剤としてのアセチレンブラック、及び結着剤としてのフッ素樹脂粉末を重量比で80:10:10の割合で混合した合剤を正極固定用リング(7)内に成形してなり、正極缶(1)の内底面に固着した正極集電体(8)に圧接されている。

(9)はポリプロピレン不織布よりなるセパレータであって、このセパレータに後述の電解液が含まれている。

【作製例1】

電解液溶媒として、 LiClO_4 を1mol/lとなるように溶解したプロピレンカーボネート中にビリジンを、0 vol%から20 vol%まで添加したものを用

第6の発明は上記負極は、リチウム、リチウム合金、リチウム-炭素化合物より選択される少なくとも1種類の材料によって形成されることを特徴とする電池である。

(ホ)作用

上記構成の如く、ビリジンを、或るいはビリジンの誘導体や、チオ尿素、アニスアルデヒド等の添加剤を電解液中に添加すると、リチウムイオンが容易に溶媒和(イオンの周りに溶媒分子がくっつく状態)し、このため充電時にリチウムが析出する際にこれらの添加剤も取り込まれ、電析状態が変化し、デンドライトの生成が抑制され、充放電効率を向上させる。

又、電析リチウムの電解液溶媒や、電解液溶質との反応も緩和し、非導電性被膜の形成を抑制し、電池のサイクル特性が向上する。

(ヘ)実施例

以下本発明を実施例について図面に基づき詳細に説明する。

第1図は電池の判断面図を示し、(1)(2)はス

いて電池A-1~A-9を作製した。

これら電池を、放電は2mAで電池電圧が2.0Vとなるまで行い、充電は2mAで電池電圧が3.5Vとなるまで行い、初期の放電容量の1/2に達した時点サイクル寿命とした。

表1にこれら電池について添加剤の濃度と、サイクル特性との関係を示す。

<表-1>

電池番号	ビリジン濃度 vol%	サイクル寿命
A-1	0	32
A-2	0.01	41
A-3	0.1	55
A-4	0.5	88
A-5	1.0	125
A-6	3.0	153
A-7	5.0	126
A-8	10	103
A-9	20	85

上記の表-1から電解液中に濃度(0.01-20 vol%)のビリジンを添加することは電池のサイクル寿命に好影響を与えることが分かる。

又、ピリジンの添加量は、0.1-20vol%が望ましく、更に、1.0-5.0vol%のときに最もサイクル寿命が長いことが明らかである。

[作製例2]

電解液として、LiAsF₆が1mol/lとなるように溶解して作製したエチレンカーボネートと、ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒を用い、この溶媒にシメチルピリジンを0vol%から20vol%まで添加した電解液を用いてB-1-B-9の電池を作製した。

表-2にこれら電池についての添加剤の濃度と充放電サイクル特性との関係を示す。尚、ここでの充放電のプロセスは前述の作製例1と同様に設定した。

<表-2>

以下空白

まで添加した電解液を用いてC-1-C-9の電池を作製した。

表-3にこれら電池についての添加剤の濃度と充放電サイクル特性との関係を示す。尚、ここでの充放電のプロセスも前述の作製例1と同様に設定した。

<表-3>

電池番号	チオ尿素濃度 vol%	サイクル寿命
C-1	0	66
C-2	0.01	83
C-3	0.1	105
C-4	0.5	151
C-5	1.0	193
C-6	3.0	206
C-7	5.0	184
C-8	10	146
C-9	20	117

上記の表-3から電解液中に濃度(0.01-20vol%)のチオ尿素を添加することは電池のサイクル寿命に好影響を与えることが分かる。

又、チオ尿素の添加量は、0.1-20vol%が望まし

電池番号	シメチルピリジン濃度 vol%	サイクル寿命
B-1	0	72
B-2	0.01	93
B-3	0.1	127
B-4	0.5	183
B-5	1.0	227
B-6	3.0	268
B-7	5.0	253
B-8	10	206
B-9	20	162

上記の表-2から電解液中に濃度(0.01-20vol%)のシメチルピリジンを添加することは電池のサイクル寿命に好影響を与えることが分かる。

又、シメチルピリジンの添加量は、0.1-20vol%が望ましく、更に、1.0-5.0vol%のときに最もサイクル寿命が長いことが明らかである。

[作製例3]

電解液として、LiPF₆が1mol/lとなるように溶解して作製したブチレンカーボネートと、2メチル-テトラヒドロフランとの等体積混合溶媒を用い、この溶媒にチオ尿素を0vol%から20vol%

く、更に、1.0-5.0vol%のときに最もサイクル寿命が長いことが明らかである。

[作製例4]

電解液として、LiAsF₆が1mol/lとなるように溶解して作製した4メチル-1,3ジオキソランと、ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒を用い、この溶媒にパラ-アンスアルデヒドを0vol%から20vol%まで添加した電解液を用いてD-1-D-9の電池を作製した。

表-4にこれら電池についての添加剤の濃度と充放電サイクル特性との関係を示す。尚、ここでの充放電のプロセスも前述の作製例1と同様に設定した。

<表-4>

以下空白

電池番号	チオ尿素濃度 vol%	サイクル寿命
D-1	0	101
D-2	0.01	163
D-3	0.1	213
D-4	0.5	276
D-5	1.0	336
D-6	3.0	343
D-7	5.0	291
D-8	10	253
D-9	20	230

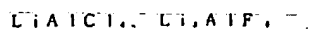
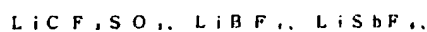
上記の表-4から電解液中に濃度(0.01-20vol%)のアニスアルデヒドを添加することは電池のサイクル寿命に好影響を与えることが分かる。

又、アニスアルデヒドの添加量は、0.1-20vol%が望ましく、更に、1.0-5.0vol%のときに最もサイクル寿命が長いことが明らかである。

ところで上記作製例2において、ビリジンの誘導体としてジメチルビリジンを例示したが、これに限定されるわけではなく、トリメチルビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、ジエチルビリジン、メチルエチルビリジン、ジメチル-エ

ト、2-メチル-テトラヒドロフラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、ジメトキシエタンを例示し、又電解質としてLiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆を例示したが、これらに限定されるものではない。

即ち、上記溶媒の他に、1,3-ジオキサラン、2-メチル-1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、スルフォラン、3-メチル-スルフォラン、ジメチルスルフォキシド、ビニレンカーボネート、ジエトキシエタン、オルトギ酸メチル等の溶媒が使用可能である。又、上記電解質の他に、



等が使用可能である。

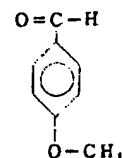
又、更に、第1図には本発明の1実施例として扁平型電池を例示しているが、角型電池や、円筒型電池にも応用できることは言うまでもない。

(ト) 発明の効果

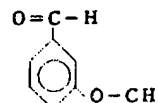
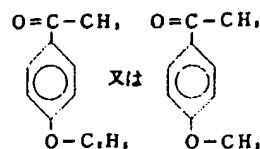
本発明は以上の説明の如く、電解液にビリジン、及びジメチルビリジン等の一般式

チルビリジン等のビリジン誘導体でも同様の効果がある。

又、上記作製例4においてパラ-アニスアルデヒド

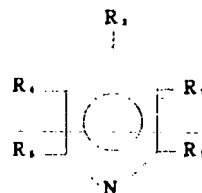


を例示したが、この他に、

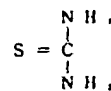


等でも有効である。

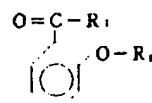
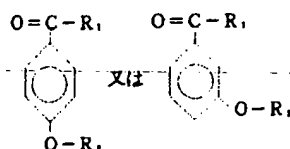
更に、上記各作製例において、電解液溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネー



で表されるビリジン誘導体、或るいはチオ尿素、



或るいはアニスアルデヒド等の一般式



で表される添加剤を添加することにより、電池の充放電サイクル特性が著しく向上する。

この理由はリチウムの電析時に、これら添加物

が取り込まれ、リチウム局の表面形態に影響を与え、充放電効率が向上し、又、電解液溶媒や、よ溶質とリチウムとの反応性を緩和するためであると考えられる。

以上のように本発明によれば、充放電サイクル寿命が極めて長い電池を得ることが可能となり、工業的価値の極めて高い電池が得られる。

4. 図面の簡単な説明

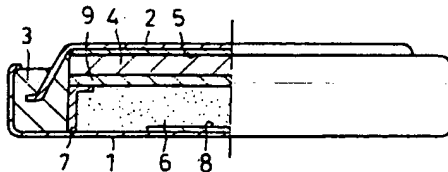
第1図は本発明電池の半断面図、第2図～第5図は夫々種々の添加剤の添加量と充放電サイクル特性との関係を示す図である。

- (1)・・・正極板、
- (2)・・・負極板、
- (3)・・・絶縁パッキング、
- (4)・・・負極、
- (6)・・・正極、
- (9)・・・セパレータ。

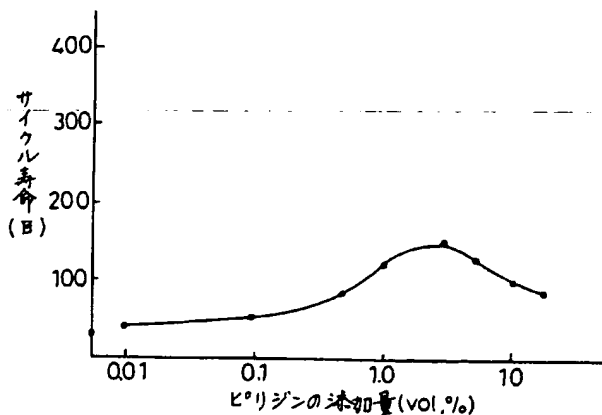
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野幸嗣 (外2名)

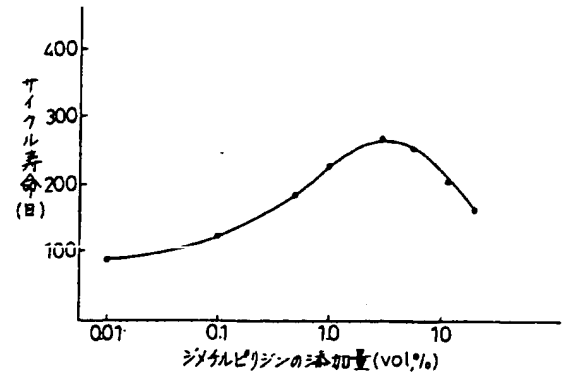
第1図



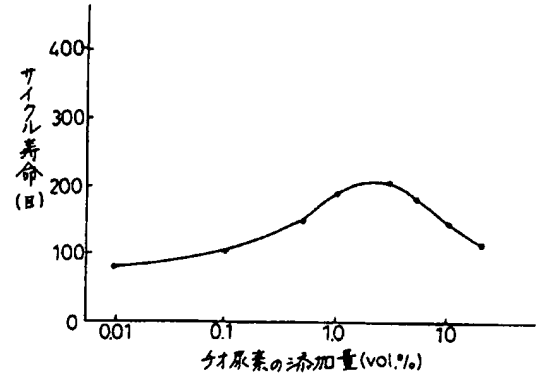
第2図



第3図



第4図



第5図

